

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-119716

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>D 01 F 9/12  
B 01 J 21/18  
32/00

識別記号

庁内整理番号

6791-4L

④ 公開 昭和61年(1986)6月6日

7158-4G 審査請求 未請求 発明の数 3 (全5頁)

⑥ 発明の名称 表面積の大きな炭素繊維及びその製造法及びその炭素繊維を用いた触媒担体

⑦ 特 願 昭59-239332

⑧ 出 願 昭59(1984)11月15日

⑨ 発 明 者 森 本 信 吾 大町市大字大町6953-4

⑩ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑪ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

表面積の大きな炭素繊維及びその製造法及びその炭素繊維を用いた触媒担体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 炭素の六角網面が同心円状に重なり、該網面は断点を有し、かつ網面間は黒鉛の結晶格子間の面間隔よりも拡張した間隔を有することを特徴とする表面積の大きな炭素繊維。

(2) 有機化合物の熱分解による気相法炭素繊維中に元素もしくは化合物を侵入させ、次いで該元素もしくは化合物を除去することを特徴とする表面積の大きな炭素繊維の製造法。

(3) 炭素の六角網面層が同心円状に重なり、該網面は断点を有し、かつ網面間は黒鉛の結晶格子間の面間隔よりも拡張した間隔を有する表面積の大きな炭素繊維を用いた触媒担体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は表面積の大きな炭素繊維及びその製造

法及びその炭素繊維を用いた触媒担体に関し、特にこの炭素繊維は燃料電池の電極基材等導電性が要求される触媒担体として好適なものである。

(従来技術)

燃料電池は水素、アルコール等を燃料として、これを電気化学的に酸素と反応させ、そのときのエネルギーを電気として取り出すもので、電気への変換効率が高いこと等より近年その重要性が増している。

燃料電池において一つの重要な因子は電極である。電極では上記の電気化学的反応が効率よく行なわれることが必要である。

燃料電池の電極基材として必要な特性は導電性が高いこと、比表面積が大きいこと、電解液に対して化学的に安定である、こと等である。

この電極はそこにおける電気化学的反応を促進し、過電圧を低くするために白金、銀などの貴金属微粒子を触媒として担持させたものが一般に用いられる。この触媒作用を大きくするために電極基材としては前記したように表面積が大きいもの

が必要となる。また発生した電気エネルギーは電極を通して外界に取り出されるので当然電極は導電性が高いことが望ましい。

従来、電極基材としては電解液に対して安定であること、導電性であること、安価であること等より炭素質のものが提案されている。電極基材は水素、酸素等のガスを透過させることが必要なので多孔質とされ、例えば、比表面積の大きい ( $1000\text{ m}^2/\text{g}$  ぐらい) カーボンブラックに貴金属微粒子を担持させたのち、少量のバインダーで結着させて多孔質の電極を作っている。電極に強度を必要とする時は、PAN系、ピッチ系の炭素繊維を混ぜることもある。導電性を増すためカーボンブラックを高温 ( $2500\sim3000^\circ\text{C}$ ) で処理したのち、Arプラズマ等で表面活性化させて使用している例もある。

しかし、カーボンブラックは本質的に導電性が低いので、これからつくられた電極では電池の開電圧が高くない。

(発明の目的)

(3)

ところは第1図のように網面に断点12を有すること、及び網面間の間隔が拡張された構造であることである。13がその間隔である。断点の数、長さ(開裂した長さ)が大となれば間隔13が大きくなるが、これがあまり大きいと繊維の形状が失われるので、本発明においては繊維の形状を保つ範囲を間隔の限度とする。一般に炭素、特に黒鉛の結晶構造は炭素の六角網面が所定の間隔で多数重なった形態をなしている。

本発明においては断点を有する炭素の六角網面同志の重なりが上記の黒鉛における所定の間隔よりかなり大きくなっているのが特徴である。一般の黒鉛の結晶では網面間は  $3.4\text{ \AA}$  程度であるが、本発明の繊維では、上記を限度として種々変えることが可能であるが、代表的には  $5.0\sim10\text{ \AA}$  である。そして繊維の大きさは、特に限定ないが、 $10\sim70\text{ }\mu\text{m}$  のものは容易に得られる。

なお、第1図では断点を有する各網面がすべて同心円状に重なった場合を示してあるが、繊維の中心からうず巻き状に炭素網面が重なっている場

(5)

本発明の目的は表面積が大きい炭素繊維を提供することであり、また表面積が大きい故に各種の触媒担体として有用な炭素繊維を提供することであり、さらに導電性を有するため燃料電池の電極基材(触媒担体)として極めて有用な炭素繊維を提供することである。

(発明の構成)

本発明の炭素繊維は六角網面層が同心円状に重なり、この網面は所々に断点開裂を有し、かつこれらの網面間の間隔は黒鉛の結晶格子で定まる面間隔よりも拡張した構造をなしている。

この炭素繊維を電子顕微鏡等により観察した結果を模式的に第1図に示す。図は断面構造である。図からわかるように本発明の炭素繊維1は炭素のいわゆる六角網面11が同心円状に重なっており、かつその網面は所々に断点口を有している。この六角網面が規則正しく同心円状に重なった構造の炭素繊維は気相法の炭素繊維の構造としてはよく知られたものである。これを第2図に示す。

本発明の繊維が上記の気相法炭素繊維と異なる

(4)

合もあり、両者の区別はむずかしい。本発明ではこれら両者を含めて同心円状と称する。

上記の説明及び第1図から理解されるように本発明の炭素繊維は表面積が極めて大きく、例えば  $20\text{ m}^2/\text{g}$  程度にすることも可能である。触媒担体としては繊維の強度等も考慮して  $1\sim15\text{ m}^2/\text{g}$  程度の表面積のものが望ましい。上記表面積の値はB.E.Tの測定法による。本発明の炭素繊維の表面積が大きいのは繊維の内部まで気体分子が侵入できるからである。この意味で第1図の断点12は各層に少なくとも1個あることが望ましいが、必要な表面積に応じ、例えば内部の網面は断点がないものでもよい。

炭素繊維の表面積は通常のPAN系等有機繊維を炭化したもので  $0.3\sim0.4\text{ m}^2/\text{g}$  程度、気相法炭素繊維で  $0.2\sim0.3\text{ m}^2/\text{g}$  程度であるので、本発明のものはいかに大きいかを理解されよう。

導電性については気相法炭素繊維で黒鉛化したものは特によいことが知られているが、本発明の炭素繊維も黒鉛化した気相法炭素繊維程ではない

(6)

が、通常の炭素繊維の黒鉛化したものよりは高い。代表例として通常の炭素繊維（黒鉛化品）では比抵抗で表わして  $500 \sim 1000 \mu\Omega\text{cm}$  前後、気相法炭素繊維（黒鉛化品）では  $70 \mu\Omega\text{cm}$  前後、本発明のもので黒鉛化した導電性のよいものでは  $80 \sim 200 \mu\Omega\text{cm}$  程度である。

次に本発明の炭素繊維の製造法について説明する。

出発物質は有機化合物を気相熱分解で得られる炭素繊維（ホイスカーを含む）である。有機化合物としてはベンゼン等の炭化水素が望ましい。その製法については特公昭58-22571等に記載されている。この炭素繊維は第2図にその断面を示すように炭素の六角網面11が同心円状に多数重なった構造をしている。

気相法炭素繊維はそのまま（ $1000^\circ\text{C}$ 程度で生成したもの）では、電気比抵抗が  $1500 \sim 2000 \mu\Omega\text{cm}$  程度であって、導電性があまり良くない。また次に述べる層間化合物の形成にも時間がかかる。従って本発明により得られる炭素繊維において、

(7)

耐熱性の反応容器2の一方の側に  $\text{FeCl}_3$  24を挿入し、他方の側に炭素繊維25を挿入する。容器を栓21で密封し、コック23を通して容器内を真空に排気する。次いで層間化合物の生成を促進するために少量の  $\text{Cl}_2$  ガス（ $100 \text{ Torr}$ 程度）を容器内に導入することが好ましい。 $\text{FeCl}_3$  の温度をヒーター26で約  $250 \sim 330^\circ\text{C}$  に加熱し、炭素繊維の温度を約  $300 \sim 350^\circ\text{C}$  に加熱する。反応容器内では  $\text{FeCl}_3$  側の温度に応じた蒸気圧の  $\text{FeCl}_3$  が発生し、その蒸気圧のもとで炭素繊維内に  $\text{FeCl}_3$  が侵入し、層間化合物が形成される。所要時間は  $15 \sim 30$  時間程度が適当である。

本発明においては炭素との層間化合物を形成する元素あるいは化合物の量は、元素あるいは分子1ヶ当り炭素原子が、 $6 \sim 18$  ヶが適当である。これは、第1～第3ステージの層間化合物に相当している。

層間化合物にする事によって炭素の六角網面間が広がった構造にはなるが、表面積の増加は不十分であり、また炭素繊維を触媒担体等に使用する

(9)

特に導電性の高いものを望む場合及び層間化合物の形成を容易にするためにはこの気相法炭素繊維を  $2500^\circ\text{C}$  以上で黒鉛化処理して用いればよい。一般の炭素繊維では黒鉛化処理してもそれ程導電性は高まらないが、気相法炭素繊維では黒鉛化処理により、導電性が著しくよくなることが知られている。例えば上記の電気比抵抗のものが  $2800 \sim 3000^\circ\text{C}$  処理で  $70 \mu\Omega\text{cm}$  程度にまで下げることにも可能である。

この炭素繊維内に先ず元素あるいは化合物を侵入させ、いわゆる炭素との層間化合物を形成させる。層間化合物は炭素の六角網面間13（内部の面間についても同じ）の中に形成されると云われている。層間化合物の量に応じて第1ステージの層間化合物、第2ステージの層間化合物などと呼ばれている。層間化合物を形成する元素あるいは化合物としてはアルカリ金属、ハロゲン、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CuCl}_2$  などがある。

層間化合物を形成する化合物として  $\text{FeCl}_3$  を用いる例について第3図を参考に説明する。

(8)

場合に不都合の場合があるので侵入している元素あるいは化合物を除去し、この除去工程で炭素繊維の表面積を増加させる。

この除去工程は加熱処理、薬品による処理等元素あるいは化合物の種類に応じて種々の方法とされるが、特に表面積の大きい炭素繊維とする場合は加熱処理によって行なうのが望ましい。層間化合物化した炭素繊維を加熱すると、炭素繊維内で形成されている元素あるいは化合物が放出され、その際に、炭素繊維を形成している同心円状の面が膨脹し、開裂が生ずる。そして模式的には第1図のような断面構造となる。層間化合物を形成する元素あるいは化合物としては、前記のように種種のものが使用できるが、層間化合物の形成が容易であり、かつそれが除去されるとき、繊維の表面積増大機能が特に優れている  $\text{FeCl}_3$  が望ましい。 $\text{FeCl}_3$  の場合、加熱による除去では  $700^\circ\text{C}$  以上が適当である。温度の上限は徐々に昇温する場合には特に制限ないが、所定の温度になっている炉内に入れて急激に加熱する場合は  $1200^\circ\text{C}$  程度を

(10)

限度とするのが望ましい。700℃以上であれば  $\text{FeCl}_3$  の放出は極めて短時間に行なわれる。

加熱工程で繊維内の導入元素あるいは化合物が除去できない場合、特に少量の残留も望ましくない場合は、酸、アルカリ等の水溶液、水等で処理し、前記加熱工程と組合せ処理することもできる。

このようにして得られる炭素繊維は太さが元の繊維の1.5～3倍程度になる。通常気相法炭素繊維は太さが5～30  $\mu\text{m}$  であるので、本発明の方法により、10～70  $\mu\text{m}$  程度となる。また表面積については、繊維の内部までガスが容易に侵入するのでB.E.T法で測定した表面積は極めて大きい。繊維の形状を保ったままで最高20  $\text{m}^2/\text{g}$  程度までのものをつくることことができる。電気比抵抗については特に低いものを目的とした場合、即ち黒鉛化処理した気相法炭素繊維を原料とした場合では80～200  $\mu\Omega\text{cm}$  程度にすることもできる。

本発明の方法において気相法の炭素繊維が選ばれた理由は第2図に示すように、この繊維が特異な構造をもち、この構造が繊維の形態を保ちつ

(11)

ることでもある。この場合充電において層間化合物が形成され、放電ではLiが放出され、電解液に溶けていく。

#### 実施例1

ベンゼンを原料とし、常法に従って製造した気相法炭素をアルゴン雰囲気下で2800～3000℃で処理した。繊維の太さは約15  $\mu\text{m}$ 、長さは約5 cmである。

この繊維を原料とし、第3図に示す装置を用い、繊維内に  $\text{FeCl}_3$  を導入した。使用した繊維の重量は2 g、 $\text{FeCl}_3$  は6 gである。繊維の温度を330℃、 $\text{FeCl}_3$  の温度を300℃とし、20時間保持した。

反応終了後繊維を取り出し、表面に付着した  $\text{FeCl}_3$  を水洗して除去した。繊維の重量変化から計算すると、繊維内には炭素約10原子当り1モルの  $\text{FeCl}_3$  が侵入していると推定された。

次にこの繊維をアルゴン雰囲気中、800℃に保持されているルツボ中に装入した。約5分後繊維を取り出し、水洗、乾燥後特性を測定した。強

(13)

つその表面積を増大させるのに極めて適しているからである。通常の炭素繊維、即ち有機合成繊維の炭化したものでは、層間化合物がつくりにくいばかりでなく、無理につくっても、これから層間化合物を形成した元素等を除去するとき繊維の形態が保てない。気相法炭素繊維では第2図のように同心円の層状構造をしているので、層が膨脹し所々開裂しても、層が重なり合ったまま保持される。

本発明の炭素繊維は表面積が極めて大きいので各種の触媒の担体として有用である。特に触媒担体として導電性が要求される例えば燃料電池の電極基材用として最も好ましい。この繊維を原材料として多孔質の成形体とし、これにPt、Ag等の微粒子を付着させて電極とすることができる。

さらに本発明の炭素繊維は導電性がよいので電池の触媒を担持しない電極材としても使用でき、またこの繊維はLi等と容易に層間化合物をつくるので、Liを負極とする例えばポリアセチレン二次電池において、Liの代りに本発明の繊維を使用す

(12)

度はかなり弱くなっているが、繊維の形態は保持されていた。繊維の太さは約25  $\mu\text{m}$  となっていた。 $\text{FeCl}_3$  は殆んど残留していなかった。電気比抵抗は120～140  $\mu\Omega\text{cm}$ 、比表面積は10～15  $\text{m}^2/\text{g}$  の範囲にあった。なお、前者の測定は常温において4端子法で約10  $\mu\text{A}$  の電流を流した時の電位差から計算した。後者はB.E.T法である。共に常温における値である。

#### 実施例2

前記例と同様の方法で、但し、 $\text{FeCl}_3$  側の温度を夫々285℃、275℃に変えて繊維内の  $\text{FeCl}_3$  の1 molに対して炭素が約15原子、20原子の繊維を製造した。これを実施例1と同様に加熱処理し、本発明の炭素繊維を得た。特性は両者とも大差なく電気比抵抗が100～120  $\mu\Omega\text{cm}$ 、比表面積は15～20  $\text{m}^2/\text{g}$  の範囲に入っていた。

#### 実施例3

実施例1で得られた繊維を少量のフェノール樹脂を混ぜた水に均一に分散させたのち、抄紙機で厚さ約0.5 mmのシートを作った。このシートを

(14)

1000℃まで昇温して焼成し、続いて、塩化白金酸溶液をシートにしみ込ませた後、 $H_2$ 気流中で熱分解させて、触媒の担持を行なった。最後に、常法に従って少量の弗素樹脂で撥水处理をして電極にした。

この様にして作った電極を用い、 $H_2-O_2$ 系の電池を試作し、電池特性を測定した。(温度190℃, 1気圧)比較の為に、アセチレンブラックと、補強用のPAN系炭素繊維(重量比2:1)を少量のフェノール樹脂と混和後、厚さ0.5mmのシート状に成型し、これを上記のと同じ方法にて、同一大きさの電極を試作し、同様にして電池の特性を測定した。

	開路電圧(V)	負荷時電圧(100mA/cm <sup>2</sup> )
本発明	0.78	0.70
比較例	0.78	0.66

(以下余白)

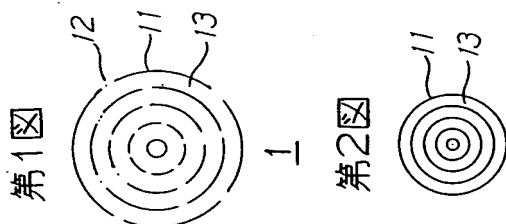
#### 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明の表面積の大きな炭素繊維の断面を模式的に表わした図であり、第2図は気相法炭素繊維の断面を模式的に表わした図である。第3図は本発明の炭素繊維を製造する際に使用する装置の1例を示す断面図である。

1…本発明の炭素繊維、11…六角網面、12…断点、13…間隔、2…反応容器、24… $FeCl_3$ 、25…層間化合物を形成している炭素繊維

代理人 菊地 精一

(15)



(16)

